UEBER DIE

ISOCYANILSAEURE UND IHRE DERIVATE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der Ludwig-Maximilians-Universität

MUENCHEN

vorgelegt am 18. November 1926 von

WALTER FRANK

aus

GOTHA.

-.-

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: H. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1926.

Meinen Eltern in dankbarer Liebe gewidmet !

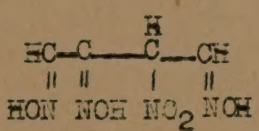
Vorliegende Arbeit wurde im organisch - chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br. im Mai 1924 begonnen und im Laboratorium des Staates in München im Juli 1926 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und das mir stets bewiesene grosse Entgegenkommen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1886 berichtete Scholvien in einer Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Knallsäure"[1] über eine neue Substanz, die er aus den Mutterlaugen der Darstellung der Isocyanursäure erhalten hatte. Er benannte diese Substanz Isocyanilsäure. Er fand auch schon die als geradezu typisch für die Isocyanilsäure zu bezeichnende Reaktion, nämlich die Bildung eines prächtigen rotviolett gefärbten Kaliumsalzes durch Kochen der Isocyanilsäure mit starkem Alkali, das durch Alkoholzusatz ausgefällt wurde.

Im Jahre 1913 isolierte Baumann[2] die dem Kaliumsalz zugrundeliegende Säure als leuchtend rotes kristallinisches Pulver, wir nennen die freie Säure „Erythrocyanilsäure". Seine später bestätigten Analysen geben ihre Zusammensetzung als $C_4 H_6 N_4 O_5$ an. Sie ist ein Isomeres der Hydratoisocyanilsäure, die durch Alkali äusserst leicht in die Erythrocyanilsäure umgelagert wird und deren Konstituion von Haussmann[3] als 1.2.4. Triisonitroso -3. nitrobutan ermittelt wurde.



---

1) J. pr. (2) 32, S. 476.

2) Dissertation München.

3) Dissertation Freiburg 1924.

Will[1] hat sich bereits eingehender dem Studium der Erythrocyanilsäure gewidmet. Die Molekulargewichtsbestimmungen scheiterten an der Zersetzlichkeit der Säure. Wegen der Zersetzlichkeit eines Di-benzoylkörpers und der Fähigkeit eines Reduktionsproduktes zur Autoxydation wurde die Erythrocyanilsäure für einen Azokörper gehalten, wofür ja allerdings die intensiv rote Farbe zu sprechen scheint. Durch Einwirkung von Anilin wurde von ihm ein Di-anilinkörper gewonnen, der jetzt zum Abbau der Erythrocyanilsäure zu einem bekannten Körper geführt hat.

---

1) Dissertation München T.H. 1923.

Theoretischer Teil.

Haussmann[1] fand bei eingehenden Molekulargewichtsbestimmungen der Erythrocyanilsäure in Isochinolin anstelle eines einer Formel $C_4 H_4 N_4 O_4 + H_2 O$ entsprechenden Wertes 190,1 die Zahlen 112,7 und 103, die ungefähr dem halben berechneten Wert entsprechen. Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, wurden die Salze der Erythrocyanilsäure dargestellt und eingehend analysiert. Die freie Säure verliert, längere Zeit im Hochvakuum erwärmt, nicht an Gewicht. Trotzdem liess sich zeigen, dass in ihr 1 Mol H_2O als Kristallwasser äusserst fest gebunden ist. Beim raschen Umkristallisieren aus Methylalkohol wird das Kristallwasser durch Kristallmethylalkohol ersetzt und dieses liess sich im Hochvakuum langsam teilweise entfernen. Auch in den prachtvoll kristallisierten Salzen ist das Kristallwasser nicht so fest gebunden, wie in der freien Säure. Das Ammoniumsalz $C_4 H_2 (NH_4)_2 N_4 C_4 + H_2O$ wurde in reinem Zustand gewonnen und konnte im Hochvakuum quantitativ entwässert werden.

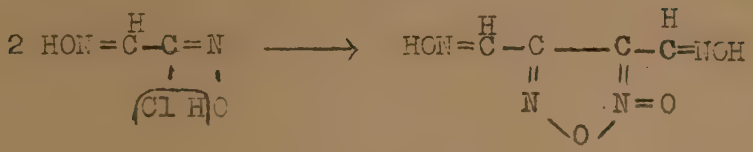
Durch diese Beobachtungen war die zu niedrig gefundene Molekulargrösse völlig geklärt.

Die Aufklärung der Konstitution der Isocyanilsäure führte ohne grosse Mühe zur Synthese. Haussmann[1] setzte die syn-Form des Chlorglyoxims in ätherischer Lösung vorsichtig mit Natriumbicarbonat um, wobei die typische Salzsäure-Abspaltung der Hydroxamsäurechloride eintrat; das intermediär entstehende Nitriloxyd polymerisiert sich

---

1) Dissertation Freiburg 1924.

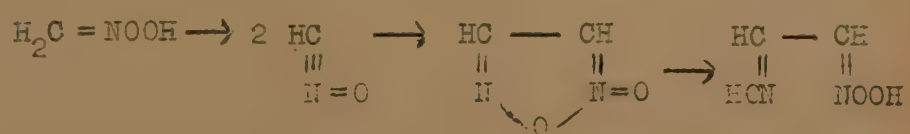
spontan zum Molekül der Isocyanilsäure.



Im Verlauf seiner schönen Arbeiten über die Methazonsäure beschreibt W. Steinkopf[1] ein Anhydrid dieser Säure vom Schmelzpunkt 160°, das sogenannte α-Methazonsäureanhydrid $C_4 H_4 N_4 C_4$, das er bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf jene Verbindung erhalten hat. Dieses Anhydrid ist nichts anderes als Isocyanilsäure. Aus der Methazonsäure entsteht durch Wasserabspaltung das Nitriloxyd, welches sich zur Isocyanilsäure polymerisiert.

Durch Verbesserung der Steinkopf'schen Methode konnten wir das Nitromethan, das Ausgangsprodukt der Methazonsäuredarstellung, in kurzer Zeit bequem zu 30 - 40 % in Isocyanilsäure überführen.

Die Umwandlung des Nitromethans in Methazonsäure, deren Erklärung bisher Schwierigkeiten bereitete, kann man so zwanglos erklären. Das einfache Furoxan wird hier, wie an anderen Beispielen schon mehrfach beobachtet ist, hydrolytisch zum Nitro - oxim, eben der Methazonsäure, aufgespalten.



---

1) J. pr. 81,226 (1910).

Die Darstellung der Erythrocyanilsäure wurde unter geringfügiger Abänderung nach den vereinfachten Verfahren von Haussmann vorgenommen. Ihre Reaktionen wurden eingehend untersucht.

Die Umsetzung mit Chlorwasser ergab einen Verbrauch von 2 Mol Chlor analog der Umsetzung mit Bromwasser. Mit Natriumhydrosulfit konnte keine Einwirkung erzielt werden, wie überhaupt alle Reduktionsversuche gescheitert sind, da im günstigsten Falle nur untersuchbare Schmieren erhalten werden konnten. Die Einwirkung von Toluolsulfochlorid und Dimethylsulfat ergab nur Schmieren. Mit Schwefeldioxyd in amoniakalischer Lösung trat ziemlich rasch Entfärbung ein, das Reaktionsprodukt war jedoch nicht zu fassen. Durch die Einwirkung von Stickstofftrioxyd wurde das ganze Molekül zertrümmert, es konnte nur Ammoniumtetraoxalat nachgewiesen werden. Bei der elektrolytischen Reduktion fand keine Einwirkung statt, bei Oxydation trat Entfärbung durch das aus der Salzsäure gebildete Chlor ein. Mit Hydrazinhydrat gab die Erythrocyanilsäure Salzbildung. Mit Phenylhydrazin entstand ein wohldefinierter Körper, der aus 1 Molekül Erythrocyanilsäure und drei Molekülen Phenylhydrazin unter Abspaltung von Ammoniak entstanden war. Er gibt mit Brom einen Azokörper, der jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Eine andere Reaktion der Erythrocyanilsäure, die schon von Will[1] aufgefunden wurde, führte jedoch zu einer Erweiterung der Kenntnis der Erythrocyanilsäure. Will hat diese mit Anilin behandelt, wobei er einen gut kristallisierten Körper der Formel $C_{16} H_{15} N_5 O_2$ erhielt. Die Nachprüfung ergab, dass

---

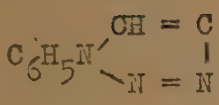
1) Dissertation München 1923.

er 2 Atome Wasserstoff weniger enthielt. Er ist durch Eintritt von zwei Molekülen Anilin unter Abspaltung von Hydroxylamin und Wasser entstanden. Der Körper ist gegen die meisten Reagenzien äusserst widerstandsfähig. So konnte er mit konzentrierter Salzsäure gekocht werden, nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Körper unverändert zurückgewonnen. Ein Umlagerungsprodukt, wie es Will dabei erhalten hatte, konnte nicht beobachtet werden. Mit methylalkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz, mit ammoniakalischem Silbernitrat bildet sich das Silbersalz, das selbst beim Kochen nicht reduziert wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper glatt auf, um beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder zu erscheinen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigte auf Zusatz von Natriumnitrit eine braungrüne Färbung, die Reaktion wurde nicht weiter untersucht. Mit Brom oder Chromtrioxyd in Eisessig kann man die Substanz kochen, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken ist. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Acetylkörper, der durch verdünnte Natronlauge beim Kochen wieder zum Anilinkörper verseift wird. Kocht man den Anilinkörper längere Zeit auf dem Oelbad mit Kalilauge (50 %), so tritt allmählich Lösung unter Zertrümmerung des Moleküls ein. Mit Thionylchlorid reagiert der Körper sehr heftig schon in der Kälte, es konnte ein ausgezeichnet kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 121 - 122° isoliert werden, der sich durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali zu einer Säure verseifen liess, die nun in ihren ganzen Eigenschaften an die von Dimroth[1] beschriebene 1.-Phenyl-1.2.3.-triazol-4-car-

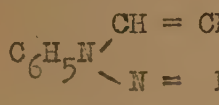
---

1) Dimroth B. 35, 1036.

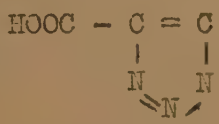
bonsäure erinnert.



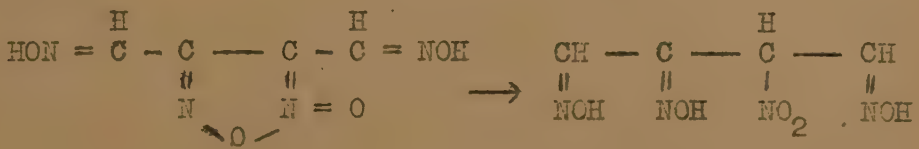
Sie zeigt denselben Schmelzpunkt, kristallisiert aus Methylalkohol mit 1 Molekül Lösungsmittel und verliert dieses im Vakuum wieder restlos. Einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt ging sie unter Kohlendioxyd-Abspaltung in das 1-Phenyl-1.2.3-triazol über.

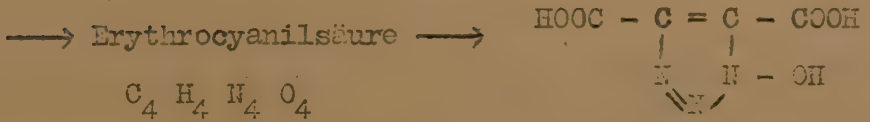


Eine für die Konstitution der Erythrocyanilsäure sehr bedeutungsreiche Umwandlung hat Walter Scherer[1] aufgefunden. Kocht man die Säure mit starkem Alkali, so tritt unter Ammoniak-Entwicklung allmählich Entfärbung ein. Man erhält in hohem Prozentsatz N-Oxytriazol- 4.5 - dicarbonsäure.



Damit wird die Erythrocyanilsäure als Zwischenprodukt in die radikale Umgruppierung gestellt, die das Molekül der Isocyanilsäure durch Alkalien erfährt. Im ersten Stadium wird aus Isocyanilsäure, wie Wieland und Haussmann gezeigt haben, die Hydratoisocyanilsäure gebildet, das ist 1.2.4-Triisonitroso-3 nitrobutan.



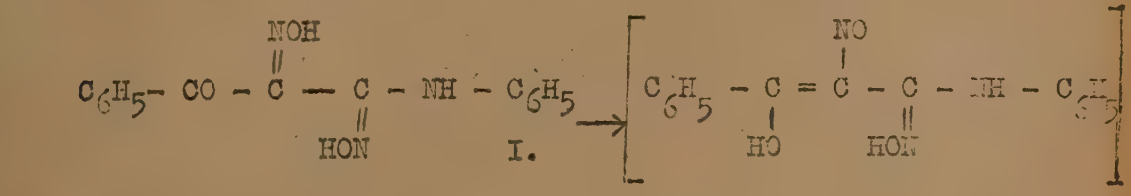


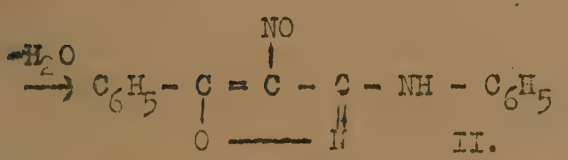
---

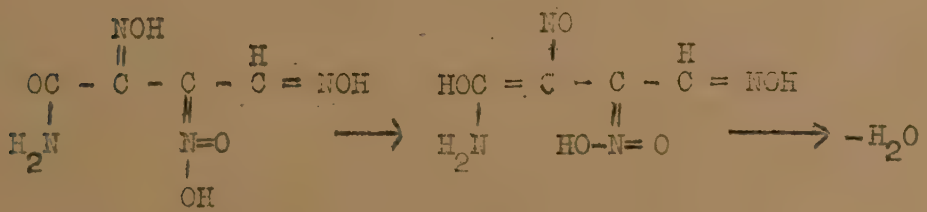
1) Dissertation München 1920.

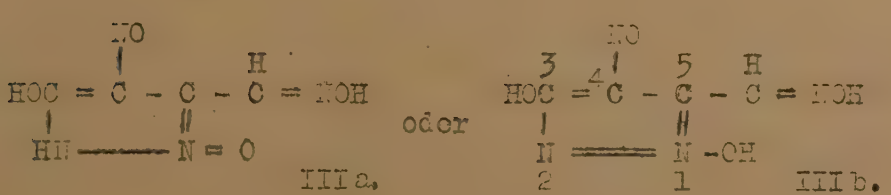
Das Ueberraschende an dieser Umgruppierung ist die Tatsache, dass von den vier getrennt stehenden Stickstoffatomen der Isocyanilsäure und Hydratoisocyanilsäure im Endprodukt drei miteinander verbunden sind.

Wieland und Gmelin[1] haben vor längerer Zeit beim Studium des Abbaus von Dibenzoylfuroxan eine Reaktion aufgeklärt, die man hier heranziehen muss. Das Benzoyl - isonitroso - anilidoxim (I) kondensiert sich unter Wasserabspaltung ausserordentlich leicht zu dem cyclischen Nitrosokörper (II). Unter der Annahme, dass eine analoge Umformung auch im vorliegenden Falle stattfindet, kommt man zur folgenden Gegenüberstellung, für die eine Aldoximgruppe der Hydratoisocyanilsäure einer vorausgehenden Beckmannschen Umlagerung unterworfen wird.



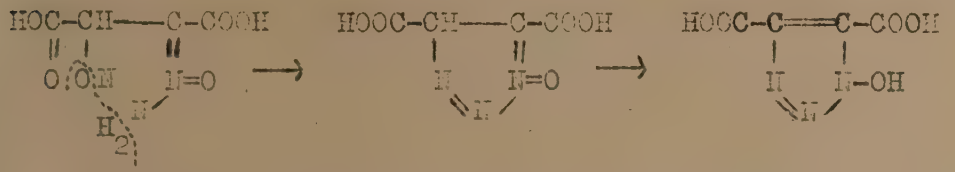




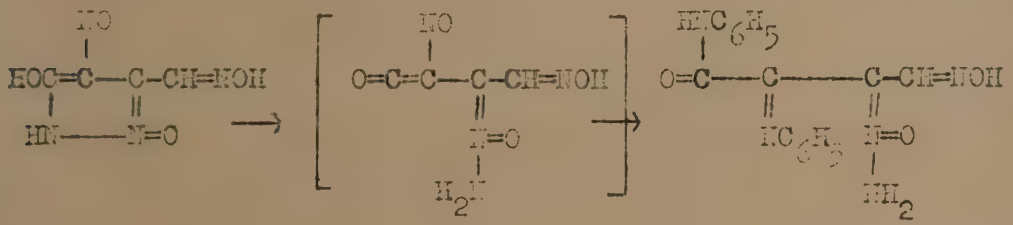


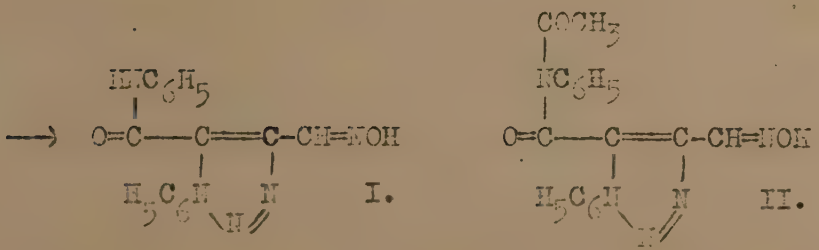
1) A. 375, 297 (1910).

Die Erythrocyanilsäure erscheint so als C-Nitrosoderivat eines N-Oxypyrazols und ihr ganzes chemisches Verhalten stimmt mit dieser Formulierung vollkommen überein. Den Uebergang zur Oxytriazoldicarbonsäure wird die Formel in jeder Weise gerecht, es wird der Ring zwischen 2 und 3 hydrolytisch geöffnet und erneut unter Wasserabspaltung zwischen gebildeter NH_2- und Nitrosogruppe geschlossen werden. Die in 5 haftende Aldoximgruppe wird über -C≡N oder $-CONH_2$ zu Carboxyl werden.



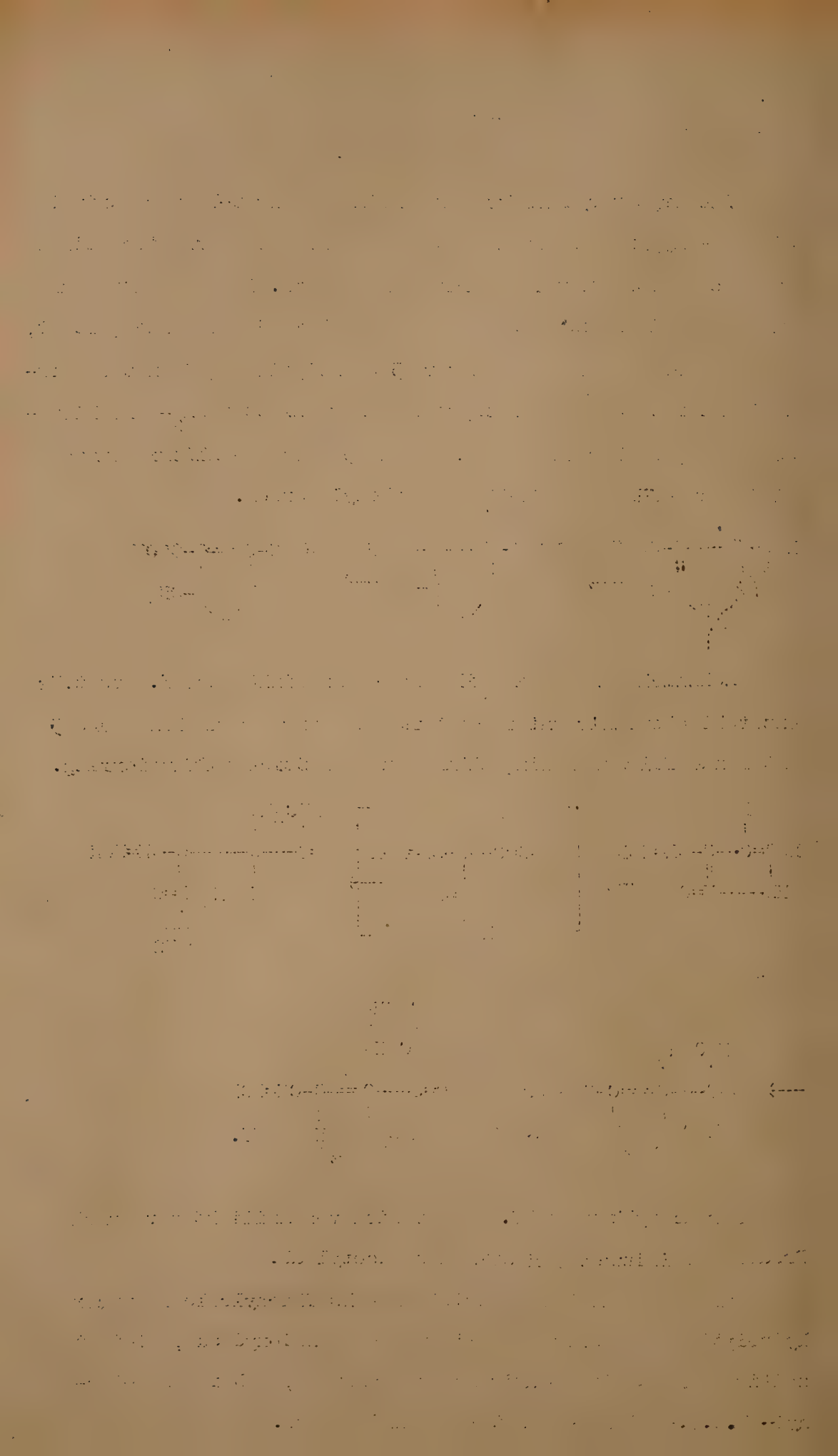
Aehnlich findet die Bildung des Anilinkörpers I. statt. Es entsteht ebenfalls unter Oeffnung des Ringes zwischen 2 und 3 unter nachfolgender Ringschliessung der Stickstoffdreierring.

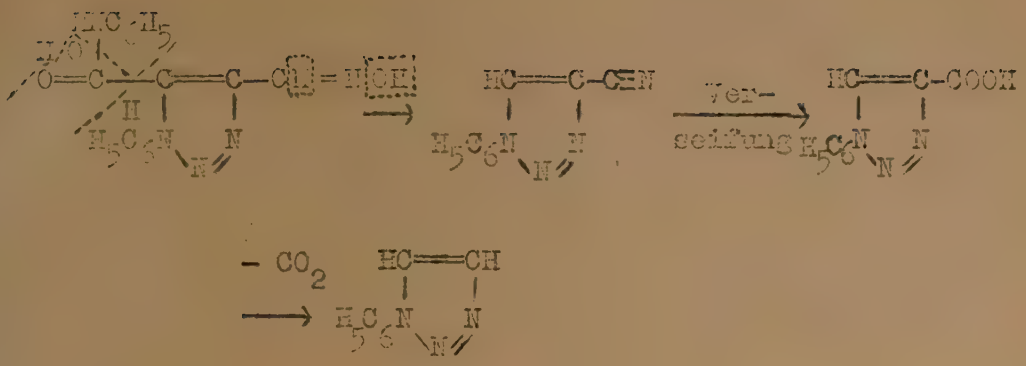




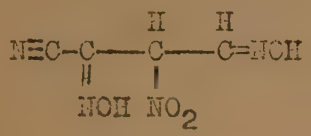
Der Acetylkörper II. leitet sich vom Anilinkörper durch Ersatz des Iminwasserstoffs durch Acetyl ab.

Aus dem Anilinkörper tritt mittels Thionylchlorid unter hydrolytischer Spaltung Anilin und Kohlendioxyd aus, gleichzeitig spaltet die Aldoximgruppe Wasser ab, wobei das 1-Phenyl- 1.2.3.-triazol- 4-nitril gebildet wird.

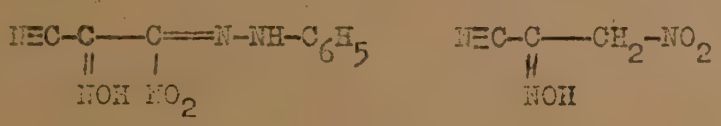




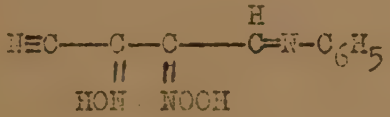
Steinkopf beschreibt ausser dem sogenannten α-Methazonsäureanhydrid noch ein β-Methazonsäureanhydrid, welches er durch kurzes Kochen der Isocyanilsäure mit wenig Wasser erhalten hat. Dieses kann nur das offene Nitril sein,



da es mit Phenyldiazoniumchlorid zu dem gleichen α-Nitrophenylhydrazon kuppelt wie die Cyanmethazonsäure.



Mit salzsaurem Anilin gibt das β-Methazonsäureanhydrid dasselbe Anil wie die Isocyanilsäure, welches demnach folgende Formulierung besitzen muss.

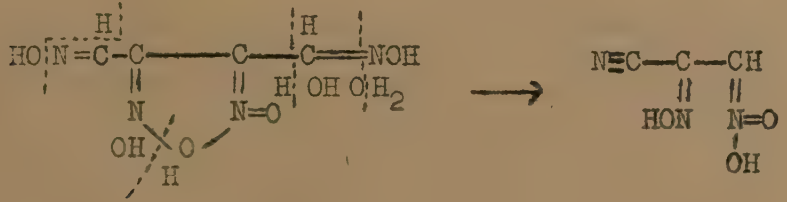


Der Furazanring ist also hydrolytisch geöffnet und die eine Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung in das Nitril übergeführt worden, während die andere durch den Anilinrest ersetzt wurde.

Durch längeres Kochen der Isocyanilsäure mit mehr Wasser hat Steinkopf ein gelbes Oel der Zusammensetzung $C_3H_3N_3O_3$ erhalten. Die Nachprüfung ergab, dass dieses Oel mit der

Cyanmethazonsäure identisch war; ausserdem wurde aber noch in geringer Menge ein gut kristallisierter Körper erhalten, der mit Wasserdampf flüchtig war; seine Zusammensetzung wurde zu $C_4H_2N_4O_3$ ermittelt. Er besitzt aber einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als die Anhydroisocyanilsäure, die dieselbe Summenformel aufweist. Da nun der Körper durch verdünnte Alkalien in Anhydroisocyanilsäure übergeführt werden kann, so unterliegt es keinen Zweifel, dass hier das Cyanfuroxanaldoxim vorliegt, eine Substanz, die durch Wasserabspaltung aus der Isocyanilsäure entstanden ist und bei den Abbaureaktionen derselben noch nicht gefunden war, da bei den Bedingungen der Bildung der Anhydroisocyanilsäure die Aldoximgruppe sofort zum Carbonamid umgelagert wird.

Die Bildung der Cyanmethazonsäure auf diesem Wege ist unter Annahme des Cyanfuroxanaldoxims als Zwischenprodukt nicht zu erklären, da dieses durch weiteres Kochen mit Wasser nicht in sie überzuführen ist. Wahrscheinlich wird das Molekül der Isocyanilsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin und Ameisensäure und nachfolgender Hydrolyse gespalten.



Experimenteller Teil.

Nach Aufklärung der Konstitution der Isocyanilsäure durch Wieland und Haussmann lag die Vermutung nahe, dass der schon von Steinkopf[1] als α-Methazonsäureanhydrid beschriebene Körper mit der Isocyanilsäure identisch wäre. Bei einer Nachprüfung dieser Arbeit wurde die Vermutung in vollstem Umfange bestätigt. Durch geeignete Abänderung war jetzt eine bequeme Darstellung der sonst nur schwierig zugänglichen Isocyanilsäure gegeben. Die Methazonsäure wurde nach der Vorschrift von Steinkopf[2] dargestellt, die sehr gute Ausbeuten ergab.

Darstellung der Isocyanilsäure.

Aus 22,0 gr nach obiger Vorschrift verarbeitetem Nitromethan wurden 18,4 gr trockene Methazonsäure erhalten. Diese trägt man nach und nach unter stetem Umschütteln in 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure ein - in einem 400 ccm fassenden Rundkolben - man sorgt durch Eiskühlung dafür, dass die Innentemperatur 30 - 35° nicht übersteigt; vor erneutem Eintragen soll alles in Lösung gegangen sein, was bei ca. 20° in kurzer Zeit geschehen ist. Nachdem die Hälfte der Methazonsäure in die Schwefelsäure gebracht ist, verstärkt man deren Konzentration durch Zumischen von 10 ccm 25 % Oleum, wobei man besonders auf die Temperaturregulierung bedacht sein muss, da die Reaktion sonst unter Zersetzung explosionsartigen Charakter annimmt. Hiernach trägt man den Rest unter dauernder Kühlung ein und fügt nochmals die gleiche Menge Oleum zu. Zum Schluss lässt man unter mehrmaligen Umschütteln noch eine Stunde bei Zimmerten-

---

1) J. pr. 81,226 (1910)
2) B. 42,2031 (1909).

peratur stehen, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken und der ganze Gemisch eine klare rote Lösung geworden ist. Diese giesst man dann unter gutem Umrühren auf 300 gr Eis, wobei sich die Isocyanilsäure in gelblichen Kristallen ausscheidet. Nach einstündigen Stehenlassen in Eis saugt man scharf ab, wäscht bis zum Verschwinden der Reaktion auf Congo mit Eiswasser und trocknet im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd. Das Präparat zeigt sofort den Zersetzungspunkt der reinen Isocyanilsäure (168°).

Ausbeute: 9,8 gr = 64,4% der Theorie.

Die Beschreibung, die Steinkopf seinen α-Methazonsäureanhydrid gibt, stimmt im Wesentlichen auf Isocyanilsäure. Eine Kupplung mit Diazobenzol konnte nicht erzielt werden, ist auch nicht zu erwarten. Die Dibenzoylverbindung schmilzt nach Steinkopf um einige Grade höher als unser Präparat (184 - 185° gegen 183°), ebenso das Einwirkungsprodukt von Anilin auf Isocyanilsäure (122° gegen 119°). In beiden Fällen wurden die entsprechenden Präparate aus durch Polymerisation der Knallsäure und nach Steinkopf dargestellter Isocyanilsäure miteinander verglichen. Die Mischschmelzpunkte gaben keine Depression.

Darstellung der Erythrocyanilsäure.

Die von Haussmann verbesserte Darstellung der Erythrocyanilsäure nach A. Baumann wurde nur geringfügig abgeändert.

4 gr feingepulverte Isocyanilsäure wurden in 10 ccm 50prozentiger Kalilauge unter Umschütteln in einem 100 ccm Rundkolben gelöst und über der Flamme vorsichtig bis gerade zum Beginn der Reaktion erwärmt; unter starker Farbvertiefung verläuft diese sehr stürmisch, sodass die Lauge ins Sieden

gerät. Wenn ein auf den Kolben gelegtes kleines Uhrglas von den Dämpfen nicht mehr gehoben wird, ist die Umsetzung beendet, worauf man das Reaktionsprodukt noch heiss in ein grosses mit Eis gekühltes Becherglas giesst. Hierin erstarrt das Kaliumsalz der Erythrocyanilsäure bald völlig, worauf unter guter Kühlung direkt mit 20prozentiger Salzsäure schwach angesäuert wird. Die freie Säure fällt als sandiges, ziegelrotes, kristallinisches Pulver in völlig reinem Zustande aus. Man lässt einige Zeit in Eis stehen, saugt scharf ab und wäscht mit Eiswasser nach.

angewandt: 1) 57,0 gr Isocyanilsäure: Ausbeute: 48,1 gr.
= 76,39 % der Theorie,

2) 42,0 gr Isocyanilsäure: Ausbeute: 36,70 gr.
= 79,1 % der Theorie.

Die Erythrocyanilsäure ist in Aether und Benzol unlöslich, von Wasser wird sie in geringer Menge mit orangegelber Farbe aufgenommen, ziemlich leicht löst sie sich in Methylalkohol und Pyridin, schwer in Eisessig. Im Schmelzpunktsröhrchen verpufft sie bei 125 - 126°. Congopapier wird geblaut. Mit Eisen-tri-chlorid gibt sie eine braunrote Farbreaktion.

Umkristallisation der Erythrocyanilsäure aus Methylalkohol.

3,0 gr Erythrocyanilsäure wurden jeweils in kleinen Mengen aus siedendem Methylalkohol rasch umkristallisiert und ohne Zögern filtriert, da bei längerem Kochen Zersetzung eintritt. Man gewinnt so die Säure in schönen glänzenden, roten Nädelchen. Nach dem Trocknen im nicht evakuierten Exsiccator enthält das Präparat ein Molekül Methylalkohol gebunden.

Schmelzpunkt: 128° unter Detonation und Zertrümmerung des Schmelzpunktsröhrchens.

Stickstoffbestimmung.

0,1526 gr Subst. gaben 36,0 ccm N_2 bei 18° und 738,6 mm Hg

gef. : 27,49 % N_2

ber. : 27,45 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1702 gr Subst. gaben 0,1824 gr CO_2 und 0,0652 gr H_2O

gef. : 29,24 % C 4,28 % H

ber. : 29,4 % C 3,95 % H

0,9330 gr umkristallisiertes Produkt hatten nach achttägigem Aufenthalt im evakuierten Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure etwa 15% der Theorie von gebundenem Methylalkohol verloren.

Abnahme gef.: 0,0210 gr

ber.: 0,1464 gr

Die Analyse ergab folgende Werte.

Stickstoffbestimmung.

0,1126 gr Subst. gaben 28,0 ccm N_2 bei 16,3° und 746,6 mm Hg

gef.: 28,65 % N_2

0,1402 gr Subst. gaben 34,6 ccm N_2 bei 18° und 746,7 mm Hg

gef.: 28,44 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1357 gr Subst. gaben 0,1422 gr CO_2 und 0,0471 gr H_2O

gef.: 29,01 % C 3,94 % H

$C_4H_4N_4O_4+CH_3OH$ ber.: 29,4 % C; 3,95 % H; 27,45 % N_2

$C_4H_4N_4O_4$ ber.: 27,9 % C; 2,34 % H; 32,56 % N_2

Die Alkalisalze der Erythrocyanilsäure sind in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Eine gesättigte wässerige Lösung lässt sich durch Alkohol bis fast zur Entfärbung fällen, dabei scheidet sich das Salz anfangs ölig ab, wird aber beim Stehen kristallin und bronzeglänzend. Aus heissem ver-

dünnten Alkohol lassen sich Kalium- wie Natriumsalz beim langsamen Erkalten in langen verfilzten Nadeln erhalten. Diese carminroten Salze sind secundär. Mit nur einem Aequivalent Alkali entsteht eine olivbraune, wohl primäre Salzreihe, von der kein Vertreter isoliert wurde. Das secundäre Natriumsalz scheint nach der Natriumbestimmung wasserfrei zu kristallisieren.

Darstellung des Natriumsalzes.

1,5 gr Erythrocyanilsäure wurden in einer Lösung von 1,o gr Natriumhydroxyd (e natrio) in 1,7 ccm Wasser aufgelöst. Nach Zusatz von 3 ccm Alkohol in der Hitze kristallisierte beim langsamen Abkühlen das Natriumsalz in reichlicher Menge in langen verfilzten, dunkelcarminroten Nadeln.

Eine Natriumbestimmung ergab folgende Werte.

0,2330 gr Subst. gaben 0,1556 gr $Na_2 SO_4$
gef. : 21,55 % Na

0,1954 gr Subst. gaben 0,1298 gr $Na_2 SO_4$
gef. : 21,51 % Na
ber. : 21,29 % Na

Darstellung des Ammoniumsalzes.

4,o gr Erythrocyanilsäure wurden in konzentriertem Ammoniak in der Wärme gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Ammonsalz in guter Ausbeute in prächtigen dunklen, bronzeglänzenden Stäbchen mit 1 Molekül Wasser. Es wurde nochmals aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert.

Ausbeute: 2,16 gr umkristallisiertes Produkt.

Das Salz wurde im Exsiccator ohne Vakuum getrocknet.

Stickstoffbestimmung.

0,1[illegible]00 gr Subst. gaben 39,4 ccm N_2 bei 1[illegible]° und 735,6 mm

gef. : 37,47 % N_2

0,1570 gr Subst. gaben 51,9 ccm N_2 bei 1[illegible]° und 738 mm

gef. : 37,46 % N_2

ber. : 37,5 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2126 gr Subst. gaben 0,1690 gr CO_2 und 0,1072 gr H_2O

gef. : 21,69 % C 5,64 % H

0,2512 gr Subst. gaben 0,2000 gr CO_2 und 0,1250 gr H_2O

gef. : 21,72 % C 5,57 % H

ber. : 21,42 % C 5,4 % H

Kristallwasserbestimmung des Ammoniumsalzes.

0,5579 gr von einem der analysierten Präparate verloren in 24 Tagen im Vakuumexsikator über konzentrierter Schwefelsäure 0,0454 gr

ber. : 0,0446 gr H_2O für 1 Mol.

Stickstoffbestimmung.

0,1445 gr Subst. gaben 51,2 ccm N_2 bei 19° und 747,0 mm

gef. : 40,71 % N_2

0,0990 gr Subst. gaben 35,2 ccm N_2 bei 19,2° und 74[illegible],5 mm

gef. : 40,91 % N_2

0,1152 gr Subst. gaben 42,0 ccm N_2 bei 17° und 723,6 mm

gef. : 40,86 % N_2

ber. : 40,77 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,315[illegible] gr Subst. gaben 0,27[illegible] gr CO_2 und 0,15[illegible] gr H_2O

gef. : 23,36 % C 4,92 % H

ber. : 23,29 % C 4,89 % H

Das unlösliche Silbersalz ist dunkelgrün, das Kupfersalz olivbraun gefärbt; das ebenfalls in Wasser unlösliche Bariumsalz hat eine stumpfe dunkelrote Farbe.

Erythrocyanilsäure und Chlorwasser.

0,3 gr Erythrocyanilsäure wurden mit Chlorwasser (0,1673 n) kurzzeit titriert, wobei unter Gelbfärbung und Gasentwicklung Lösung eintrat. Es wurden 65 ccm Chlorwasser verbraucht, welche 1 Mol Chlor entsprechen, analog der Einwirkung von Brom auf Erythrocyanilsäure.

ber. : 65 ccm 0,1673 n Chlorwasser = 0,3734 gr Cl_2

ber. : 0,3751 gr Cl_2

Die Lösung wurde im Vakuum bei 30° eingeengt, wobei sich ein Körper ausschied, der aus Wasser umkristallisiert werden konnte; er wurde nicht weiter untersucht.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert.

3,560 mg Subst. gaben 0,0930 ccm N_2 bei 22° und 757 mm

ber. : 2,93 % N_2

Erythrocyanilsäure und Salzsäure.

3,0 gr Erythrocyanilsäure wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter starker Gasentwicklung Lösung eintrat. Die Lösung wurde im Soxleth erschöpfend ausgeäthert, wobei ein gelbroter fester Körper in den Äther ging, der sich durch Umkristallisieren jedoch nicht reinigen ließ.

Stickstoffbestimmung.

0,0671 gr Subst. gaben 17,2 ccm N_2 bei 15° und 740,5 mm

ber. : 29,92 % N_2

Der Stickstoff ist also vollständig erhalten geblieben. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

In der ausgeätherten Flüssigkeit war salzsaures Hydroxylamin enthalten, welches als Benzophenonoxim eindeutig nachgewiesen wurde.

Schmelzpunkt des Oxims 140°

Mischschmelzpunkt 140°

Erythrocyanilsäure und Essigsäureanhydrid.

0,5 gr Erythrocyanilsäure wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei unter Gelbfärbung Lösung eintrat. Das Überschüssige Anhydrid wurde im Hochvacuumexsiccator fortgenommen, wobei jedoch nur eine gelbe Schmiere hinterblieb, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Erythrocyanilsäure und Zinnchlorür.

1,25 gr Erythrocyanilsäure wurden vorsichtig unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5 gr Zinnchlorür in 8,2 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert. Das Zinn wurde dann elektrolytisch abgeschieden, die Lösung zur Entfernung der letzten Spuren Zinn mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach dem Abfiltrieren vom Zinnsulfid wurde im Vakuum bei 30° das Wasser abdestilliert und zum Schluss im Exsiccator fast zur Trockne eingeengt. Das entstandene Produkt war stark autoxydabel; es kristallisierte schliesslich aus der Lösung aus, wurde aber nicht weiter untersucht.

Elektrolytische Oxydation und Reduktion der Erythrocyanilsäure.

5,0 gr Erythrocyanilsäure in 150 ccm Wasser suspendiert wurden mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und bei 6 V. und 1 Amp. elektrolytisch reduziert, wobei auch nach 10stündiger Elektrolyse keine Einwirkung zu bemerken war.

Bei der elektrolytischen Oxydation trat Entfärbung durch das aus der Salzsäure gebildete Chlor ein.

Erythrocyanilsäure und Hydrosulfit.

0,25 gr Erythrocyanilsäure wurden in wenig Natronlauge gelöst und mit Natriumhydrosulfit versetzt. Es war auch beim Erwärmen keine Einwirkung zu bemerken.

Erythrocyanilsäure und Hydrazinhydrat.

0,2 gr Erythrocyanilsäure wurden in 3 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise Hydrazinhydrat zugegeben, wobei unter Erwärmung das entsprechende Salz gebildet wurde, das in prächtigen dunklen Nadeln kristallisierte.

Erythrocyanilsäure und schweflige Säure.

0,5 gr Erythrocyanilsäure wurden in wässeriger Suspension mit gasförmigem Schwefeldioxyd behandelt. Es war auch nach stundenlangem Einleiten keine Einwirkung zu bemerken. Zusatz von Ammoniak bewirkte ziemlich rasch Lösung der Säure unter Gelbfärbung. Das Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden.

Erythrocyanilsäure und Schwefelwasserstoff.

1,0 gr Erythrocyanilsäure wurden in wässeriger Suspension mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei unter Schwefelausscheidung allmählich Lösung eintrat. Durch Einengen der wässerigen Lösung konnten jedoch nur dunkle Schmieren erhalten

werden, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

Erythrocyanilsäure und salpetrige Säure.

In eine Suspension von 1,0 gr Erythrocyanilsäure in 30 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung gasförmiges Stickstofftrioxyd eingeleitet, bis gerade Gelbfärbung eingetreten war, wobei Gasentwicklung zu bemerken war. Es schied sich ein orangegelber Körper aus, der jedoch nicht gereinigt werden konnte. Beim Einengen der Lösung im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure kristallisierten schöne Nadeln aus, die sich aus wässerigem Alkohol gut umkristallisieren liessen.

Mit Natronlauge entwickelte der Körper Ammoniak. Er bildet ein in Ammoniak leicht lösliches Silbersalz. Mit Natronlauge versetzt und kurz aufgekocht gab dieses einen gut ausgebildeten Silberspiegel. Gegen Congo reagierte die Substanz stark sauer. Eisen-tri-chlorid gab keine Farbreaktion.

Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf bei 138 - 142°.

Diese Reaktionen deuten auf Ammoniumtetraoxalat, wofür auch die Stickstoffbestimmung spricht.

4,555 mg Subst. gaben 0,270 ccm N_2 bei 22° und 731,2 mm

gef. : 6,60 % N_2

ber. : 6,01 % N_2

Erythrocyanilsäure und Toluolsulfochlorid.

0,2 gr Erythrocyanilsäure wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit Toluolsulfochlorid versetzt, bis die Reaktion der Erythrocyanilsäure mit Alkali verschwunden war. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der Sulfokörper ausfiel; er fiel amorph aus und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Erythrocyanilsäure und Dimethylsulfat.

0,19 gr Erythrocyanilsäure wurden in einer Lösung von 0,1 gr Natriumhydroxyd in 1 ccm Wasser gelöst und mit 0,25 gr

Dimethylsulfat (2 Mol) in kleinen Anteilen versetzt. Die Lösung erwärmte sich ziemlich stark und wurde schliesslich entfärbt. Es konnten jedoch nur Schmieren isoliert werden.

Erythrocyanilsäure und Phenylhydrazin.

2,0 gr Erythrocyanilsäure wurden allmählich in eine Lösung von 3,5 gr Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol eingetragen. Es tritt Reaktion unter Erwärmung ein, die nach Umschlagen der schmierigen Färbung in reines Rot beendet ist. Das Reaktionsgemisch zeigt dann nicht mehr die typische Salzbildung der Erythrocyanilsäure. Man lässt nun zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins in 200 ccm kräftig gerührte verdünnte Salzsäure in langsamem Strahl einfliessen, wodurch ein Körper in Flocken ausgefällt wird, der aus Erythrocyanilsäure durch Eintreten von 3 Molekülen Phenylhydrazin unter Abspaltung von Ammoniak entstanden ist.

Ausbeute : 1,03 gr = 20 % der Theorie.

Der Körper lässt sich aus Alkohol oder Eisessig umkristallisieren. In reinem Zustand zeigt er den Zersetzungspunkt 217 - 218°.

Stickstoffbestimmung.

0,1954 gr gaben 46,6 ccm N_2 bei 23,5° und 725,2 mm

gef. : 26,31 % N_2

0,1357 gr gaben 35,0 ccm N_2 bei 26° und 722,0 mm

gef. : 26,37 % N_2

ber. : 26,30 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1017 gr Subst. gaben 0,3693 gr CO_2 und 0,0908 gr H_2O

gef. : 55,45 % C 5,59 % H

0,1369 gr Subst. gaben 0,2771 gr CO_2 und 0,0635 gr H_2O

gef. : 55,22 % C 5,60 % H

ber. : 55,08 % C 5,26 % H

Mit Silbernitrat gibt der Körper ein in Ammoniak schwer lösliches Silbersalz. Es tritt langsam Silberabscheidung ein, die nach Zugabe von Natronlauge momentan stattfindet. In Eisessig gelöst gibt der Körper mit Brom einen Azokörper, der nicht weiter untersucht wurde.

Phenylhydrazinkörper und konzentrierte Salzsäure.

0,2 gr reinstes Produkt wurden mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht, wobei allmählich Lösung eintrat, beim Erhalten kristallisierte in geringer Menge ein Körper aus, der sich aus viel Wasser umkristallisieren liess. Er besitzt den Schmelzpunkt 261 - 262°.

In der Bredon Flamme fulminiert er kräftig ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In der Mutterlauge konnte salzsaures Phenylhydrazin nachgewiesen werden.

Erythrocyanilsäure und Anilin.

Will[1] beschreibt einen Körper $C_{16} H_{15} N_5 O_2$, den er durch Einwirkung von Anilin auf Erythrocyanilsäure erhalten hat. Seine Vorschrift wurde wie folgt abgeändert.

2,0 gr Erythrocyanilsäure wurden mit einer Lösung von 4 gr Anilin in 25 ccm Essigester übergossen und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Unter schwacher Gasentwicklung und ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung setzt die Reaktion ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Man saugt den ausgefallenen weissen Körper ab und wäscht mehrmals mit wenig Essigester, worin er schwer löslich ist, zur Entfernung des überschüssigen Anilins. Es wurden 2,4 gr Anilinkörper erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zeigte der Körper den von Will angegebenen Schmelzpunkt 202 - 203°, der bei nochmaligem Umkristallisieren unverändert bleibt.

---

1) Will, Dissertation München 1923.

Stickstoffbestimmung.

0,1372 gr Subst. gaben 29,6 ccm N_2 bei 22° und 696,0 mm

gef. : 22,86 % N_2

ber. : 23,00 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1976 gr Subst. gaben 0,4530 gr CO_2 und 0,0762 gr H_2O

gef. : 62,55 % C 4,31 % H

0,1643 gr Subst. gaben 0,4230 gr CO_2 und 0,0722 gr H_2O

gef. : 62,61 % C 4,38 % H

ber. : 62,52 % C 4,26 % H

Der Körper besitzt nicht die Will'sche Formulierung $C_{16}H_{15}N_5O_2$, er enthält 2 Wasserstoffatome weniger, wie aus der Analyse und seinen ganzen Umsetzungen hervorgeht.

Aus Eisessig lässt sich der Anilinkörper gut umkristallisieren, er enthält dann 1 Molekül Eisessig im Molekül gebunden, das im Vakuum bei 100° leicht abgegeben wird.

1,3706 gr Subst. verloren 0,2160 gr an Gewicht.

ber. : 0,2240 gr

Der Anilinkörper gibt starke rote Eisen-tri-chlorid-Reaktion, löst sich beim Kochen in Alkali, in Säuren nicht zum Unterschied vom Phenylhydrazinkörper.

Anilinkörper und Natriumnitrit.

0,1 gr Anilinkörper wurden in 2 ccm Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und mit 0,1 gr Natriumnitrit verrieben, sodann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein weisser Körper ausfiel, der aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Schmelzpunkt 198 - 200°

Mischschmelzpunkt mit

reinem Anilinkörper 200 - 201°

Der Anilinkörper war also nicht verändert.

Anilinkörper und methylalkoholisches Kali.

0,1 gr Anilinkörper wurden längere Zeit mit methylalkoholischem Kali gekocht, wobei allmählich Lösung eintrat. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein in feinen verfilzten Nädelchen kristallisierter Körper aus. Es war das Kaliumsalz entstanden.

Schmelzpunkt 212 - 213° unter Verpuffung,

nach Will 209°.

Anilinkörper und konzentrierte Salzsäure.

0,1 gr Anilinkörper wurden am Rückflusskühler mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden lang gekocht, wobei anfangs Lösung eintrat, kurze Zeit darauf fiel ein kristallisierter Körper aus, der abgesaugt wurde. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte er den Schmelzpunkt 202 - 203°.

Mischschmelzpunkt 202 - 203°.

Der Anilinkörper war also nicht verändert.

Anilinkörper und Brom.

0,1 gr Anilinkörper wurden in 1 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig vorsichtig versetzt, es trat keine Einwirkung ein, ebensowenig beim Kochen.

Auch gegen Chromtrioxyd verhält sich der Körper vollkommen indifferent.

In konzentrierter Schwefelsäure kann man den Anilinkörper lösen, mit Wasser wird er unverändert gefällt.

Anilinkörper und Essigsäureanhydrid.

1,0 gr Anilinkörper wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid über freier Flamme zum Sieden erhitzt, bis die Hauptmenge desselben langsam abdestilliert war. Zum Schluss wurde zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids mit 25 ccm Wasser einmal aufgekocht und sofort nach Abscheidung des Reaktionsprodukts mit Eis gekühlt. Es wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Körper wurde aus einem Gemisch von Aceton und

Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und hieraus in sehr schön ausgebildeten Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 171 - 172° unter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

0,1512 gr Subst. gaben 20,4 ccm N_2 bei 19° und 700,0 mm
gef. : 20,22 % N_2

0,1648 gr Subst. gaben 29,9 ccm N_2 bei 14,3° und 713,7 mm
gef. : 20,24 % N_2
ber. : 20,06 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1760 gr Subst. gaben 0,3986 gr CO_2 und 0,0700 gr H_2O
gef. : 61,82 % C 4,45 % H

0,2006 gr Subst. gaben 0,4552 gr CO_2 und 0,0812 gr H_2O
gef. : 61,91 % C 4,53 % H
ber. : 61,87 % C 4,33 % H

Durch Kochen mit verdünnten Laugen wird das Acetylprodukt wieder verseift. Man erhält den freien Anilinkörper zurück.

Acetylkörper und Thionylchlorid.

0,5 gr Acetylkörper wurden mit 1,5 ccm Thionylchlorid übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Es war keine Einwirkung zu beobachten.

Anilinkörper und Thionylchlorid.

1,5 gr Anilinkörper wurden in kleinen Anteilen allmählich in 4,5 ccm Thionylchlorid eingetragen, wobei momentan stürmische Reaktion unter Aufschäumen eintrat. Es konnte in den entweichenden Gasen Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Zur Vollendung der Umsetzung wurde einige Secunden zum Sieden erhitzt, abgekühlt und das überschüssige Thionylchlorid mit Eis zersetzt. Es fiel ein fester Körper aus, der abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Er lässt sich aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen verfilzten Nädelchen gut umkristallisie-

ren. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt

121 - 122°, er schmilzt unzersetzt.

In Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Tetrachlorkohlenstoff ist er leicht löslich, schwer in Benzol und kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

Stickstoffbestimmung.

0,1214 gr Subst. gaben 35,9 ccm N_2 bei 18° und 712,2 mm

gef. : 32,51 % N_2

0,1262 gr Subst. gaben 37,9 ccm N_2 bei 18° und 712,2 mm

gef. : 32,50 % N_2

ber. : 32,94 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1328 gr gaben 0,3098 gr CO_2 und 0,0446 gr H_2O

gef. : 63,64 % C 3,76 % H

0,1174 gr gaben 0,2742 gr CO_2 und 0,0406 gr H_2O

gef. : 63,72 % C 3,87 % H

ber. : 63,51 % C 3,56 % H

Der Körper entwickelt beim Kochen mit Alkalien, auch mit Bariumhydroxyd, Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure ist er löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

1 - Phenyl - 1.2.3 - triazol - 4 - nitril

und methylalkoholisches Kali.

0,3 gr Substanz wurden mit 10 ccm n-alkoholischer Kalilauge gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Anfangs trat völlige Lösung ein, nach kurzer Zeit schied sich jedoch ein Körper aus, der sich bei weiterem Kochen wieder löste, wobei viel Ammoniak abgespalten wurde. Es wurde zum Schluss soviel Wasser zugegeben, dass in der Wärme gerade alles in Lösung blieb, beim Abkühlen kristallisierte in prachtvollen Schüppchen in sehr geringer Menge ein Körper aus vom Schmelzpunkt 231 - 233°.

Beim Ansäuern der Mutterlauge fiel in gut ausgebildeten Nädelchen in grosser Menge ein anderer Körper aus. Er wurde aus Methylalkohol umkristallisiert, woraus er in derben grossen Nadeln erhalten wurde. Er zeigt den Schmelzpunkt 146 - 147° und kristallisiert mit 1 Molekül Methylalkohol, das im Vakuum fortgeht. Er schmilzt dann bei 150 - 151°.

Der Körper schäumt beim Schmelzpunkt plötzlich sehr stark auf; er löst sich in Alkali und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt, ist also eine Säure. Es ist die 1-Phenyl - 1.2.3.-triazol - 4 - carbonsäure, die von Dimroth[1] beschrieben ist. Sie kommt aus heissem Wasser, in dem sie sich reichlich löst, beim Erkalten zunächst als ölige Trübung heraus, kristallisiert dann aber in feinen Nädelchen. In Benzol ist sie in der Kälte schwer löslich, leicht bei Siedetemperatur.

Die Säure spaltet einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlendioxyd ab und geht glatt über in Phenyltriazol.

0,1 gr der Säure wurden im Paraffinölbad in einem kleinen Reagenzglas bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Abspaltung auf 152 - 155° erhitzt, was nach einigen Minuten eingetreten war, dann liess man erkalten, wobei das Oel kristallin erstarrte; es wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, woraus es in schönen nadelförmigen Schuppen kristallisierte. Der Körper besitzt einen angenehm aromatischen Geruch und zeigt den Schmelzpunkt 55 - 56°. Nach Dimroth schmilzt er bei 56°.

Kohlenwasserstoffbestimmung der 1.-Phenyl-1.2.3.triazol-4-carbonsäure :

0,1104 gr.Subst. gaben 0,2306 gr. CO_2 und 0,0386 gr. H_2O

gef.: 56,98 % C 3,91 % H_2

ber.: 57,13 % C 3,73 % H_2.

1) B. 35, 1036.

β - Methazonsäureanhydrid.

5,0 gr Isocyanilsäure wurden nach Steinkopf[1] mit 15 ccm Wasser 7 Min am Rückfluss gekocht, sofort abfiltriert und rasch abgekühlt. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde aus wenig Wasser unter Vermeidung längeren Erhitzens mit etwas Tierkohle umkristallisiert. Es wurden so 0,75 gr umkristallisiertes Produkt erhalten, es schmolz bei 110° unter Zersetzung.

β - Methazonsäureanhydrid und Anilin.

0,2 gr Substanz wurden in 3 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der heissen Suspension wurden 0,6 gr salzsaures Anilin in wenig Wasser gelöst, zugegeben und das Ganze unter kräftigem Umschütteln über freier Flamme erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt in gelben kristallisierten Flocken aus. Man lässt noch 20 Min auf dem Wasserbad stehen und saugt nach den Erhalten den in reichlicher Menge entstandenen Körper ab; er kristallisiert aus Alkohol in prächtigen grünstichig gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 121 - 122°.

Der aus Isocyanilsäure und salzsaurem Anilin erhaltene Körper zeigte denselben Schmelzpunkt, der Mischschmelzpunkt gab keine Depression.

Destillation der Isocyanilsäure mit Wasser.

2,0 gr Isocyanilsäure wurden nach Steinkopf[1] mit 10 ccm Wasser 30 Min. am Rückflusskühler gekocht. Allmählich ging die Säure in Lösung und nach kurzer Zeit war im Kühlrohr die Abscheidung eines gut kristallisierten Körpers zu beobachten. Es wurde deshalb an absteigenden Kühler überdestilliert, unter mehrmaligem Ersatz des verdampften Wassers, bis im Kühlrohr keine ölige Ausscheidung mehr zu bemerken war, was nach einer Stunde eingetreten war. Das Destillat wurde mit den ausgefalle-

1) J. pr. 81, 228 (1910).

nen kristallisierten Körper bis zur Lösung desselben erwärmt und dann sofort in Eis abgekühlt; hierbei kristallisierte der Körper in prachtvollen Nädelchen. Er wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert, wonach er in vollkommen reinem Zustande vom Schmelzpunkt 90 – 91° erhalten wurde.

Stickstoffbestimmung.

0,1074 gr Subst. gaben 36,15 ccm N_2 bei 19° und 703,5 mm

gef. : 36,42 % N_2

0,1670 gr Subst. gaben 56,2 ccm N_2 bei 19° und 702,5 mm

gef. : 36,36 % N_2

ber. : 36,36 % N_2

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1816 gr Subst. gaben 0,2038 gr CO_2 und 0,0240 gr H_2O

gef. : 31,33 % C 1,44 % H

ber. : 31,16 % C 1,29 % H

Mit Kalilauge gibt der Körper keine Rotfärbung mehr. Er löst sich langsam in verdünnter Natronlauge. Mit Eisen-tri-chlorid gibt er keine Farbreaktion. Gegen Lakmus reagiert er neutral.

Der Körper muss das Cyan-furoman-aldoxim sein, da er sich mit Alkali in das entsprechende -carbonamid umlagert, welches mit Anhydroisocyanilsäure identisch ist.

Umlagerung des Aldoxims.

0,1 gr Substanz wurden in wenig Wasser suspendiert, mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und tropfenweise unter stetem Rühren mit 1/10 n-Natronlauge titriert, bis das Alkali gerade eben noch verbraucht wurde. Der Körper löste sich allmählich, dem Alkaliverbrauch entsprechend.

Die Lösung gibt eine braune Eisen-tri-chlorid-Reaktion, die auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder verschwindet.

Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gerade congosauer gemacht und im evakuierten Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Kali zur Trockne eingeengt.

Der trockene Rückstand wurde mehrmals mit Aether verrieben und die vereinigten Aetherauszüge eingedampft. Es wurde ein Körper erhalten, der sich aus Wasser gut umkristallisieren liess. Nach viermaligem Umkristallisieren zeigt er den Zersetzungspunkt 185 - 186°.

Zur Identifikation des Körpers als Anhydroisocyanilsäure wurde diese nach Haussmann[1]) aus Isocyanilsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt. Sie wurde viermal aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Zersetzungspunkt 180°. Der Mischschmelzpunkt war 181 - 182° unter Zersetzung.

Körper $C_3 H_3 N_3 O_3$.

2,0 gr Isocyanilsäure wurden mit Wasser wie oben angegeben eine Stunde lang destilliert. Das vom kristallisierten Körper abfiltrierte Destillat wurde mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade eingeengt. Es wurde ein in kaltem Wasser schwer lösliches dünnflüssiges Oel erhalten, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen Tröpfchen wieder erscheint. Mit Ammoniak bildet es ein in Wasser äusserst leicht lösliches ausgezeichnet kristallisierendes Ammoniumsalz.

Das Oel wurde mit wenig Ammoniak versetzt, bis es sich gerade löste. Die Lösung gibt mit Eisen-tri-chlorid eine bräunlichrote Farbreaktion, mit Kupferacetat entsteht eine olivgrüne, mit Bleiacetat eine gelbliche Fällung.

Die ganze Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit diazotiertem Anilin versetzt, wobei sich momentan gelbliche Flocken ausschieden, die aus Alkohol umkristallisiert wurden, und dann bei 126 - 129° unter Zersetzung schmolzen. Nach Steinkopf bei 131°.

---

1) Dissertation München 1924.

Das Produkt löst sich in Alkali mit blutroter Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Zur eindeutigen Identifikation des Oels als Cyanmethazonsäure wurde diese nach Thiele[1] dargestellt.

Aus 2 gr Isocyanilsäure wurde mit salzsaurem Anilin das Anilomim dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 122°. Nach Thiele bei 119°. Steinkopf gibt seinen Schmelzpunkt ebenfalls zu 122° an.

Das Oxim wurde dann nach Thiele's Angaben mit konzentrierter Salzsäure zur Cyanmethazonsäure gespalten. Das erhaltene Oel wurde in wenig Ammoniak gelöst und mit Diazoniumsalzlösung umgesetzt. Das Phenylhydrazon zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Zersetzungspunkt 126 - 129°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Steinkopf'schen Körper war 126 - 129°.

Die Lösung des Ammonsalzes gab mit Eisen-tri-chlorid blutrote Färbung wie der Steinkopf'sche Körper, ebenso verhält sic sich gegen Kupfer- und Blei-acetat.

Aus dem Rückstand von der Wasser-Destillation der Isocyanilsäure, der im Vakuum zur Trockne eingeengt wurde, konnte mit einem Gemisch von Aether und wenig Aceton ein gut kristallisierter rotgefärbter Körper isoliert werden, der zweimal aus Wasser umkristallisiert den Zersetzungspunkt 182° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt mit Anhydroisocyanilsäure ergab eine Depression von 27°. Der Körper ist in Wasser und Aceton leicht löslich. Er wurde noch nicht weiter untersucht.

---

1) Dissertation München T. H. 1921.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Gerhard Robert Walter F r a n k , wurde am 2. Mai 1901 zu Gotha geboren und besuchte nach 3jähriger Vorschulbildung das Realgymnasium zu Bützow i. Mecklb. Am 6. September 1919 absolvierte ich das Realgymnasium zu Güstrow i. Mecklb.

Darauf studierte ich 2 Semester in Rostock und ging zum Winter-Semester 1920/21 nach Freiburg i.Br. Im Mai 1924 begann ich dort im Laboratorium der Albert - Ludwigs-Universität meine Doktorarbeit, die im Juli 1926 im Laboratorium des Staates in München zu Ende geführt wurde.